

Material for light-oriented film, light-oriented film and its manufacture method

Publication number: CN1340592

Publication date: 2002-03-20

Inventor: MASASEN SAKITA (JP); KIN SASAGAWA (JP);
HIROKAZU TAKATA (JP)

Applicant: DAINIPPON INK & CHEMICALS (JP)

Classification:

- **international:** **C07D207/44; C07D207/452; G02F1/1337; C07D207/00;**
G02F1/13; (IPC1-7): C09K19/38; G02F11/39

- **European:** C07D207/44; C07D207/44D1B; G02F1/1337T4

Application number: CN20011030879 20010830

Priority number(s): JP20000260764 20000830

Also published as:



EP1188746 (A1)
US6733958 (B2)
US2002034709 (A1)
KR20020018028 (A)
CA2356029 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for CN1340592

Abstract of corresponding document: **EP1188746**

The present invention provides a photo-alignment layer for a liquid crystal display device, which has good liquid crystal display device characteristics such as a good voltage holding ratio and also has good alignment stability and sufficient resistance to light and heat. The photo-alignment layer is manufactured by coating a polymerizable monomer having at least one photo-alignment moiety, which carries out a photo-alignment function by the photo dimerization reaction, and at least two polymerizable maleimide groups per molecule on a substrate, and exposing the coating layer to light to cause the photo dimerization reaction of the structural unit and the photopolymerization reaction of the polymerizable maleimide group, thereby to form a crosslinked polymeric layer and to enable the polymeric layer to carry out the photo-alignment function.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01130879.6

[43]公开日 2002 年 3 月 20 日

[11]公开号 CN 1340592A

[22]申请日 2001.8.30 [21]申请号 01130879.6
[30]优先权
[32]2000.8.30 [33]JP [31]260764/2000
[71]申请人 大日本油墨化学工业株式会社
地址 日本东京都
[72]发明人 福田昌宣 早川均 高田宏和

[74]专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 黄永奎

权利要求书 4 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 光取向膜用材料、光取向膜及其制造方法
[57]摘要

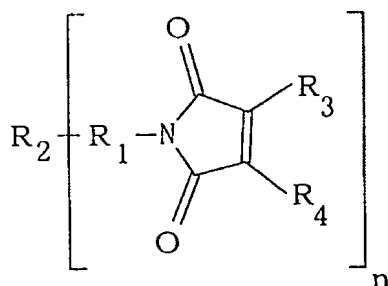
一种光取向膜用材料、光取向膜及其制造方法,提供具有良好的液晶显示元件特性,例如电压保持率,而且具有良好的取向稳定性以及对光或热的充分耐久性的液晶显示元件用光取向膜。将 1 个分子中具有至少 1 个通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团以及至少 2 个聚合性马来酰亚胺基的聚合性单体涂覆在基板上,通过光照射该涂膜引起所述结构单元的光二聚反应和所述聚合性马来酰亚胺基的光聚合反应,形成交联的高分子膜,同时使所述高分子膜出现光取向功能,从而制备光取向膜。

ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种光取向膜用材料，其特征在于，由聚合性单体组成，该聚合性单体在 1 个分子中具有至少 1 个通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团 (Photo-alignment moiety) 以及至少 2 个聚合性马来酰亚胺基。

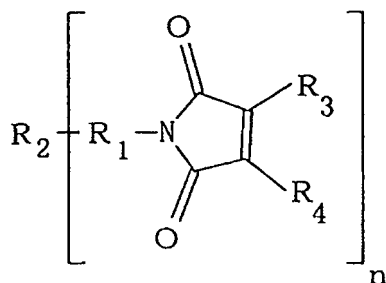
2. 根据权利要求 1 所述的光取向膜用材料，所述具有马来酰亚胺基的聚合性单体为下述通式表示的化合物，



(式中， R_1 表示碳原子数为 1—30 的亚烷基或碳原子数为 3—12 的亚环烷基，或这些基团中的 2~5 个通过单键、酯键、醚键或氨酯键结合得到的基团； R_2 表示选自由二苯甲酮基、肉桂酰基、查耳酮基和香豆素基组成一组的光取向性基团； R_3 和 R_4 分别独立，表示氢原子、碳原子数为 1—8 的烷基、苯基或卤素原子； n 表示 2~4 的整数)。

3. 一种光取向膜，其特征在于，由 1 个分子中具有至少 1 个通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团以及至少 2 个聚合性马来酰亚胺基的聚合性单体的聚合物构成，具有通过所述光取向性基团的光二聚作用表现出的光取向功能以及通过所述聚合性马来酰亚胺基的聚合产生的交联结构。

4. 根据权利要求 3 所述的光取向膜，所述具有马来酰亚胺基的聚合性单体为下述通式表示的化合物，



5

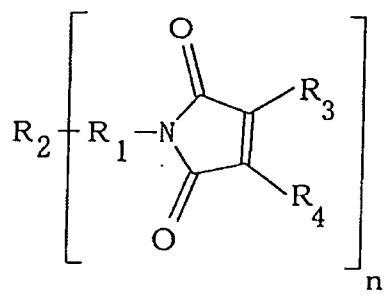
(式中, R_1 表示碳原子数为 1—30 的亚烷基或碳原子数为 3—12 的亚环烷基, 或这些基团中的 2~5 个通过单键、酯键、醚键或氨酯键结合得到的基团; R_2 表示选自二苯甲酮基、肉桂酰基、查耳酮基和香豆素基组成一组的光取向性基团; R_3 和 R_4 分别独立, 表示氢原子、碳原子数为 1—8 的烷基、苯基或卤素原子)。

5. 一种光取向膜的制造方法, 其特征在于, 将 1 个分子中具有至少 1 个通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团以及至少 2 个聚合性马来酰亚胺基的聚合性单体涂覆在基板上, 通过光照射该涂膜引起所述结构单元的光二聚反应和所述聚合性马来酰亚胺基的光聚合反应, 形成交联的高分子膜, 同时使所述高分子膜出现光取向功能。

6. 一种光取向膜的制造方法, 其特征在于, 将 1 个分子中具有至少 1 个通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团以及至少 2 个聚合性马来酰亚胺基的聚合性单体涂覆在基板上, 通过加热该涂膜引起所述聚合性马来酰亚胺基的热聚合反应, 形成交联的高分子膜, 再通过光照射所述高分子膜引起所述结构单元的光二聚反应, 使所述高分子膜表现出光取向功能。

7. 根据权利要求 5 所述的光取向膜的制造方法, 所述马来酰亚胺化合物为下述通式表示的化合物,

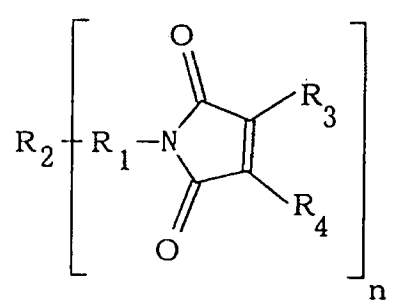
5



(式中, R_1 表示碳原子数为 1—30 的亚烷基或碳原子数为 3—12 的亚环烷基, 或这些基团中的 2~5 个通过单键、酯键、醚键或氨酯键结合得到的基团; R_2 表示选自由二苯甲酮基、肉桂酰基、查耳酮基和香豆素基组成一组的光取向性基团; R_3 和 R_4 分别独立, 表示氢原子、碳原子数为 1—8 的烷基、苯基或卤素原子)。

8. 根据权利要求 6 所述的光取向膜的制造方法, 所述马来酰亚胺化合物为下述通式表示的化合物,

15



20

(式中, R_1 表示碳原子数为 1—30 的亚烷基或碳原子数为 3—12 的亚环烷基, 或这些基团中的 2~5 个通过单键、酯键、醚键或氨酯键结合得到的基团; R_2 表示选自由二苯甲酮基、肉桂酰基、查耳酮基和香豆素基组成一组的光取向性基团; R_3 和 R_4 分别独立, 表示氢原子、碳原子数为 1—8 的烷基、苯基或卤素原子)。

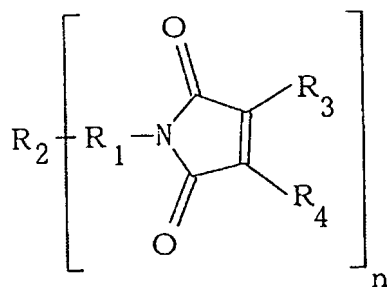
9. 一种液晶显示元件, 在具备内侧有取向膜的两个基板之间夹有液晶的结构, 其特征在于, 所述取向膜由 1 个分子中具有至少 1 个通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团以及至少 2 个聚合性马来酰亚胺基的聚合性单体的聚合物构成, 具有通过所述光取向性基团的光二

30

聚作用表现出的光取向功能以及通过所述聚合性马来酰亚胺基的聚合产生的交联结构的光取向膜。

10. 根据权利要求 9 所述的液晶显示元件, 所述马来酰亚胺化合物为下述通式表示的化合物,

5



10

(式中, R_1 表示碳原子数为 1—30 的亚烷基或碳原子数为 3—12 的亚环烷基, 或这些基团中的 2~5 个通过单键、酯键、醚键或氨酯键结合得到的基团; R_2 表示选自由二苯甲酮基、肉桂酰基、查耳酮基和香豆素基组成一组的光取向性基团; R_3 和 R_4 分别独立, 表示氢原子、碳原子数为 1—8 的烷基、苯基或卤素原子)。

15

光取向膜用材料、光取向膜及其制造方法

5

技术领域

本发明涉及用于液晶显示元件的光取向膜，更详细地说，涉及通过光照射，不进行摩擦就能够使液晶分子取向的光取向膜的形成材料、由该材料构成的光取向膜、其制造方法以及使用该光取向膜的液晶显示元件。

10

背景技术

液晶显示装置中，通过电场等的作用改变液晶分子排列的状态，利用随之的光学特性变化进行显示。

15

大多数场合下，液晶以夹在两个基板间隙中的状态得以使用，因此为了使液晶分子沿特定的方向排列，就要在基板的内侧进行取向处理。

20

通常，取向处理采用称作摩擦的方法，即在玻璃等基板上设置聚酰亚胺等高分子膜，用布等沿一个方向对其进行摩擦。这样，靠近基板的液晶分子进行排列使其长轴（director）平行于摩擦方向。例如，在螺旋向列型（TN）单元（cell）中，在两个正交偏振片之间，使内侧涂覆有取向膜的两个基板相对，设置成其摩擦方向相互垂直，从而可以通过光透过率的变化进行显示。

25

但是，虽然摩擦法具有制造装置简单的优点，但由于制造工艺中产生静电和尘埃，因而在取向处理后洗涤工艺是必不可少的，同时，特别是在近年来较多使用的 TFT 方式的液晶单元中，由于静电使预先设置在基板上的 TFT 元件被破坏，这也是制造过程中材料利用率下降的原因。另一方面，由于液晶显示元件中构成的液晶分子的倾斜存在方向性，根据观察显示元件的方向，显示色或对比发生变化等视角依存性已成问题。

30

作为改善该问题的一个方法，设计出了分割一个像素，在每个区域改变液晶分子的预倾斜角（特开昭 62-159119 号公报）或取向方向（特

开昭 63-106624 号公报) 的取向分割法。对于这种每个分割区域的取向, 以前的摩擦法工艺复杂, 不适于实际应用。

为了解决所述问题, 近年来不进行摩擦的液晶取向控制技术为人们瞩目。作为这种无摩擦的取向技术, 逐步研究了正交蒸镀法、LB
5 (Langmuir-Brojet) 膜法、照相平版印刷法、光取向法等。特别是由于用偏振光照射基板上设置的涂膜, 使之产生液晶取向性的光取向法简便, 取向处理后不需要洗涤工艺, 而且通过使用光掩膜等能够容易地进行上述取向分割, 因而研究不断进行。该光取向法报道了通过有机分子中使之表现出光取向功能的光取向性基团, 例如偶氮基等的光异构化进行光
10 取向的方法; 通过肉桂酰基、香豆素基、查耳酮基等光二聚作用进行光取向的方法; 通过二苯甲酮基等的光交联和聚酰亚胺树脂等的光分解进行光取向的方法。

作为利用这些光异构化、光二聚作用或光交联的光取向膜材料, 大多使用在玻璃等基板上涂覆时能得到均匀膜的高分子材料, 将上述光取向性基团引入该高分子材料的侧链或主链的情况很多。另外, 也有将具有光取向性的分子作为客体分子, 分散在由高分子化合物构成的主体化合物中使用的情况。
15

但是, 在光异构型的场合, 由于利用偏振紫外线照射引起的分子顺-反 (cis-trans) 异构作用, 在光取向处理后的光稳定性方面存在问题。
20 另外, 在光分解型的场合, 由于担心进行光取向处理时产生的分解产物污染液晶, 必须在处理后洗涤基板, 从而失去了不需洗涤光取向膜的优点。另外, 大多数使用高分子材料的光取向材料对溶剂的溶解性低, 存在涂覆于基板时能够使用的溶剂种类有限的问题。

例如, 在 W09637807 号公报 (美国专利第 6001277 号说明书、特开
25 平 8-328005 号公报) 中, 公开了一种可以光异构化的液晶取向膜, 其中使用具有显示二向色性的结构单元和反应性官能团的树脂, 但该材料为高分子化合物, 涂覆于基板时可以使用的溶剂种类有限, 一般使用 N, N-二甲基乙酰胺和 N-甲基-2-吡咯烷酮等高沸点的极性溶剂。这时, 涂覆后为了使溶剂挥发需要较长时间, 降低了生产率。而且, 由于这种材料
30 树脂中反应性官能团的比例低, 因此交联密度低, 结果由该材料形成的

取向膜的耐热性未必很好。

作为解决这些问题，长时间稳定地得到光取向膜的液晶取向能力的方法的一个实例，包括通过偏振光照射使加成了显示取向性的光取向性基团的聚合性单体进行热或光聚合，且通过偏振光照射使之进行光取向的方法。但大多数情况下，为了使单体进行热或光聚合必须添加聚合引发剂。由于该聚合引发剂是低分子化合物，恐怕即使在光取向膜硬化后，如果经过长时间，聚合引发剂也会扩散至单元内的液晶层，导致作为液晶显示元件的特性，例如电压保持率变差。

作为不需要聚合引发剂的光聚合性基团，有聚合性马来酰亚胺基。使用具有这种聚合性马来酰亚胺基的化合物的光取向膜已在特开 2000-53766 号公报（美国专利第 6218501 号说明书）和专利 2962473 号公报（特开平 11-2815 号公报、美国专利第 6048928 号说明书）中公开。这些光取向膜在聚马来酰亚胺的主链上加成表现出光取向的官能团作为侧链，但这些光取向膜在耐热性和液晶取向能力的长期稳定性方面仍然不能十分令人满意。

发明内容

本发明所要解决的课题在于提供具有良好的液晶显示元件特性，例如电压保持率，而且具有良好的取向稳定性以及对光或热的充分耐久性的液晶显示元件用光取向膜。

为了解决上述课题，本发明提供光取向膜用材料，其特征在于：由聚合性单体组成，该聚合性单体在 1 个分子中具有至少 1 个通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团（Photo-alignment moiety）以及至少 2 个聚合性马来酰亚胺基。

另外，为了解决上述课题，本发明还提供光取向膜，其特征在于：由 1 个分子中具有至少 1 个通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团以及至少 2 个聚合性马来酰亚胺基的聚合性单体的聚合体构成，具有通过上述光取向性基团的光二聚作用表现出的光取向功能以及通过上述聚合性马来酰亚胺基的聚合产生的交联结构。

另外，为了解决上述课题，本发明还提供光取向膜的制造方法，其

特征在于：将 1 个分子中具有至少 1 个通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团以及至少 2 个聚合性马来酰亚胺基的聚合性单体涂覆在基板上，通过光照射该涂膜引起上述结构单元的光二聚反应和上述聚合性马来酰亚胺基的光聚合反应，形成交联的高分子膜，同时使所述高分子膜出现光取向功能。

此外，为了解决上述课题，本发明还提供光取向膜的制造方法，其特征在于：将 1 个分子中具有至少 1 个通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团以及至少 2 个聚合性马来酰亚胺基的聚合性单体涂覆在基板上，通过加热该涂膜引起上述聚合性马来酰亚胺基的热聚合反应，形成交联的高分子膜，再通过光照射上述高分子膜引起上述结构单元的光二聚反应，使上述高分子膜表现出光取向功能。

另外，为了解决上述课题，本发明还提供液晶显示元件，其特征在于：在具备内侧有取向膜的两个基板之间夹有液晶的结构的液晶显示元件中，上述取向膜由 1 个分子中具有至少 1 个通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团以及至少 2 个聚合性马来酰亚胺基的聚合性单体的聚合体构成，是具有通过上述光取向性基团的光二聚作用表现出的光取向功能以及通过上述聚合性马来酰亚胺基的聚合产生的交联结构的光取向膜。

通过使用本发明的由马来酰亚胺衍生物构成的光取向膜用材料，能够得到具有良好的液晶显示元件特性，例如电压保持率，而且具有良好的取向稳定性和对光或热的充分耐久性的光取向膜。

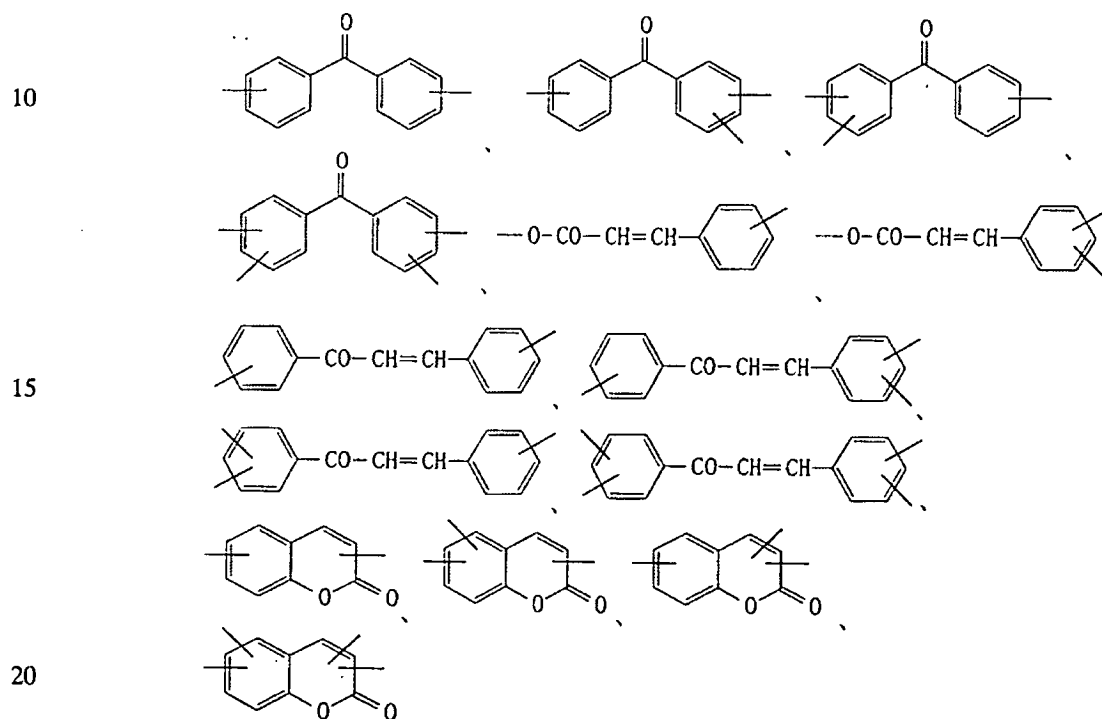
本发明的光取向膜用材料中使用的 1 个分子中具有至少 1 个通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团以及至少 2 个聚合性马来酰亚胺基的聚合性单体中，通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团只要是通过照射偏振光能够引起光反应得到二聚化取向性的官能团即可，并没有特别限定，其中特别优选使用具有 $C=C$ 、 $C=O$ 表示的至少一个双键（其中，形成芳香环的双键除外）的结构单元。

作为这些通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团的基本结构，例如下述物质。

作为通过具有 $C=C$ 键的光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基

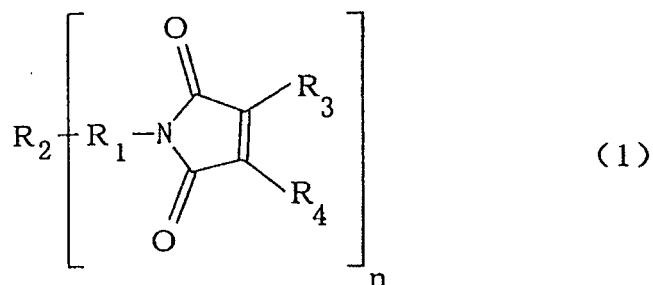
团，例如具有聚烯基、二苯乙烯基、苯乙烯基吡啶基、苯乙烯基吡啶翁基、肉桂酰基、半硫靛蓝基、查耳酮基等结构的基团。作为通过具有 C=O 键的光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团，例如具有二苯甲酮基、香豆素基等结构的基团。

- 5 具体例如具有下述结构的基团。毋庸置疑，这些结构上也可以具有烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、氰基、烷氧基羰基、羟基、磺酸基、卤代烷基等取代基。



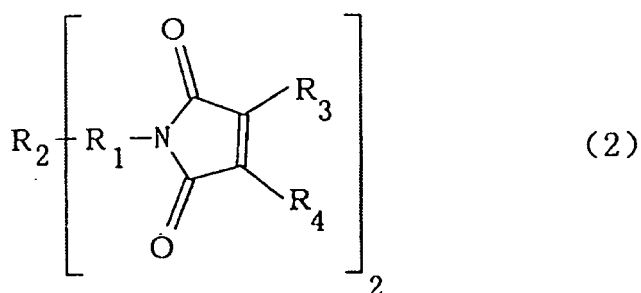
- 具体的说，1 个分子中具有至少 1 个通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团以及至少 2 个聚合性马来酰亚胺基的聚合性单体优选通式 (1) 表示的化合物，
- 25

5



其中，优选通式 (2) 表示的化合物。

10



15

通式 (1) 和 (2) 中， R_1 表示选自由碳原子数为 1—30 的直链或支链状亚烷基、碳原子数为 3—12 的亚环烷基、芳基亚烷基和环烷基亚烷基组成的一组中至少 1 个基团。

作为 R_1 表示的有机基团的具体例子，例如亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、十亚甲基、十一亚甲基、十二亚甲基等直链状亚烷基；1-甲基亚乙基、1-甲基-三亚甲基、2-甲基-三亚甲基、1-甲基-四亚甲基、2-甲基-四亚甲基、1-甲基-五亚甲基、2-甲基-五亚甲基、3-甲基五亚甲基、新戊基等具有支链烷基的亚烷基；

25 亚环戊基、亚环己基等亚环烷基；苯亚甲基、2, 2-二苯基-三亚甲基、1-苯基-亚乙基、1-苯基-四亚乙基等主链或侧链上具有芳基的芳基亚烷基；环己基亚甲基、1-环己基-亚乙基、1-环己基-四亚乙基的主链或侧链上具有环烷基的环烷基-亚烷基等。其中优选碳原子数为 1—30 的亚烷基或碳原子数为 3—12 的亚环烷基。

30 另外， R_1 也可以是上述列举的 2—5 个基团通过单键、酯键、醚键或

氨酯键结合得到的基团。

作为这样结合得到的基团，例如至少 2 个亚烷基通过醚键结合得到的（聚）醚构成的基团、至少 2 个亚烷基通过酯键结合得到的（聚）酯构成的基团、至少 2 个亚烷基通过氨酯键结合得到的（聚）氨酯构成的基团、将至少 2 个亚烷基通过醚键结合得到的（聚）醚（多元）醇和（多元）羧酸酯化得到的（多元）羧酸{（聚）醚（多元）醇}酯构成的基团等。

上述通式（1）和（2）中， R_2 表示通过上述光二聚反应表现出光取向功能的上述光取向性基团。

10 通过上述光二聚反应表现出光取向功能的上述光取向性基团中，由于使用具有光取向性基团的马来酰亚胺衍生物的光取向材料，其中光取向性基团具有二苯甲酮结构表现出光取向功能，表现出光取向功能所必需的偏振光照射量小，而且所得光取向膜的热稳定性、经时稳定性优良，因而特别优选。

15 通式（1）和（2）表示的化合物中，这些 R_2 表示的通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团与 R_1 表示的基团通过单键、酯键或氨酯键结合。通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团的结合数目与 1 个分子中具有聚合性马来酰亚胺基的数目相同，由于本发明中使用的马来酰亚胺衍生物具有多数聚合性马来酰亚胺基，其数目优选 2 至 4 的范围。其中，从容易进行聚合性马来酰亚胺基的聚合，形成稳定的马来酰亚胺聚合物，以及使表现光取向功能的光取向性基团表现出光取向所必需的光能量较少这两方面来看，优选通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团的结合数目为 2 个。

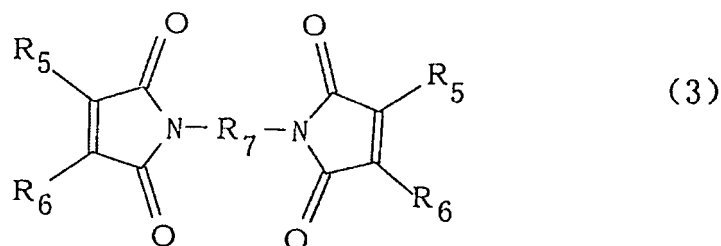
25 上述通式（1）和（2）中， R_3 和 R_4 分别独立，表示氢原子、碳原子数为 1—8 的烷基、苯基或卤素原子。

上述通式（1）， n 表示 2 至 4 的整数。其中，从容易进行聚合性马来酰亚胺基的聚合，形成稳定的马来酰亚胺聚合物，以及表现出光取向性基团的光取向功能所必需的光能量较少这两方面来看，特别优选 n 为 2 的通式（2）所示化合物。

30 本发明的光取向材料中，基于调整通过光二聚反应表现出光取向功

能的光取向性基团的引入密度，提高液晶取向状态的目的；或者改善对溶剂的溶解度，提高对基板的涂覆性的目的等，也可以适当混合下述通式（3）表示的马来酰亚胺化合物。另外，为了对用于光取向的照射光获得良好的敏感度，也可以使含有通式（2）所示通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团的马来酰亚胺衍生物，以及不含有通式（3）所示通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团的马来酰亚胺衍生物共聚。

10



15 这种不含有通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团的马来酰亚胺衍生物的混合比例，优选相对于总体在 0—80% (wt) 的范围内，特别优选 0—50% (wt) 的范围。

上述通式（3）中， R_7 表示选自①碳原子数为 1—30 的直链状亚烷基、②碳原子数为 1—30 的支链状亚烷基、③碳原子数为 3—12 的亚环烷基、
20 ④芳基亚烷基和⑤环烷基亚烷基的至少 1 个基团。 R_5 和 R_6 分别独立，表示氢原子、碳原子数为 1—8 的烷基、苯基或卤素原子。

作为通式（3）中 R_7 的具体例子，例如亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、十亚甲基、十一亚甲基、十二亚甲基等直链状亚烷基；1-甲基亚乙基、1-
25 甲基-三亚甲基、2-甲基-三亚甲基、1-甲基-四亚甲基、2-甲基-四亚甲基、1-甲基-五亚甲基、2-甲基-五亚甲基、3-甲基五亚甲基、新戊基等具有支链烷基的亚烷基；亚环戊基、亚环己基等亚环烷基；苯亚甲基、2, 2-二苯基-三亚甲基、1-苯基-亚乙基、1-苯基-四亚乙基等主链或侧链上具有芳基的芳基亚烷基；环己基亚甲基、1-环己基-亚乙基、1-环己基-
30 四亚乙基等主链或侧链上具有环烷基的环烷基-亚烷基等。

另外，通式（3）中的 R_7 也可以是多个上述列举的基团通过单键、酯键、醚键或氨酯键结合得到的基团。

作为这样结合得到的基团，例如至少 2 个亚烷基通过醚键结合得到的（聚）醚构成的基团、至少 2 个亚烷基通过酯键结合得到的（聚）酯构成的基团、至少 2 个亚烷基通过氨酯键结合得到的（聚）氨酯构成的基团、将至少 2 个亚烷基通过醚键结合得到的（聚）醚（多元）醇和（多元）羧酸酯化得到的（多元）羧酸{（聚）醚（多元）醇}酯构成的基团等。

其次，叙述使用本发明的光取向膜用材料，制造光取向膜以及具备该光取向膜的液晶显示元件的方法实例。

首先，将本发明的光取向材料溶解在适当的溶剂中使用。这时，溶剂并没有特别限定，一般使用 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、丁基溶纤剂、 γ -丁内酯、氯苯、二甲基亚砷、二甲基乙酰胺、四氢呋喃等。其中，由于丁基溶纤剂、 γ -丁内酯涂覆性良好，而且能够得到均匀的膜，因而特别优选。这些溶剂也可以考虑到涂覆性和涂覆后在短时间内挥发溶剂，将 2 种以上混合使用。

采用旋转涂料法、印刷法等方法将上述光取向材料的溶液涂覆在基板上，干燥后，进行聚合性马来酰亚胺基的聚合和光取向操作。

本发明中使用的基板是光取向膜中常用的基板，具有可以耐热固化的耐热性。作为这类基板，例如玻璃基板。

利用光或热的聚合性马来酰亚胺基的聚合操作，由于恐怕会给通过光二聚反应进行光取向的结构单元带来影响，更优选先进行取向操作。

聚合性马来酰亚胺基的聚合通过紫外线等光照射或加热进行。通过光照射进行时，优选光取向性基团不表现光取向功能的波长的光进行。另一方面，通过加热进行的聚合如果在光取向操作之前进行，可以将涂覆于基板时使用的溶剂一并干燥，因而更优选。另外，为了使聚合性马来酰亚胺基完全聚合，也可以最初通过光照射或加热进行聚合，接着进行通过光照射表现出光取向的操作，再进行加热或适于聚合性马来酰亚胺基光聚合的非偏振光的光照射。

另一方面，聚合性马来酰亚胺基聚合的光波长与表现光取向功能的

光波长接近时，聚合性马来酰亚胺基的聚合与表现光取向功能的操作可以通过一次光照射同时进行。这种聚合性马来酰亚胺基的光聚合中使用的照射光并没有特别限定，可以优选使用紫外线。对于照射方法也没有特别限定，可以使用非偏振光或直线偏振光、椭圆偏振光等偏振光。

5 通过光二聚反应表现出光取向的操作通过照射偏振光进行。偏振光的波长选择光取向性基团有效进行二聚的波长，例如可见光、紫外线等，其中优选紫外线。另外，偏振光大多使用直线偏振光和椭圆偏振光。这时为了得到液晶分子的预倾斜角，也可以使用由斜方向对基板照射偏振光的方法，或照射偏振光后由斜方向照射非偏振光的方法。

10 根据本发明，在基板上涂覆含有 1 分子中具有通过光二聚反应表现出光取向功能的光取向性基团以及多数聚合性马来酰亚胺基的聚合性单体的光取向膜用材料，然后使聚合性马来酰亚胺基聚合，再通过引起表现光取向功能的光取向性基团的光二聚反应，得到光取向膜。由于本发明中使用的马来酰亚胺化合物是低分子，因而具有在溶剂中溶解性高、
15 易于涂覆的特点。另外，按照本发明，由于通过聚合性马来酰亚胺基的聚合形成交联结构，同时通过上述光取向性基团的光二聚反应实现光取向，因此能够得到对光和热的稳定性高的光取向膜。

20 另外，由于马来酰亚胺基的聚合不需要聚合引发剂，所以制造液晶单元后，液晶中没有聚合引发剂溶出，能够克服电压保持率降低等液晶显示元件性能变差的原因。

具体实施方式

实施例

25 以下，使用合成例、实施例和比较例更详细地说明本发明，但本发明并不限于这些实施例的范围。

合成例 1

具有二苯甲酮结构的马来酰亚胺类光取向膜用材料的合成

a. 马来酰亚胺基乙酸的合成

30 向带有搅拌器、温度计、滴液漏斗、迪安斯塔克（Dean Stark）分馏

器和冷凝管的容量为 500 毫升的 4 颈烧瓶中依次加入甲苯 140g、对甲苯磺酸 1 水合物 5.2g 和三乙胺 2.8g，边搅拌边加入马来酸酐 30g 后，升温至 30℃的同时使之溶解。再加入甘氨酸 23g 后，边搅拌边在 70℃下反应 3 小时。加入甲苯 50g、三乙胺 60g，加热回流溶剂，边除去生成的水边进行反应 1 小时。由反应混合物蒸馏除去溶剂，向得到的残渣中加入 4 摩尔/dm³ 的盐酸，调节至 pH2 后，加热-重结晶，得到马来酰亚胺基乙酸的淡黄色固体 7.3g。

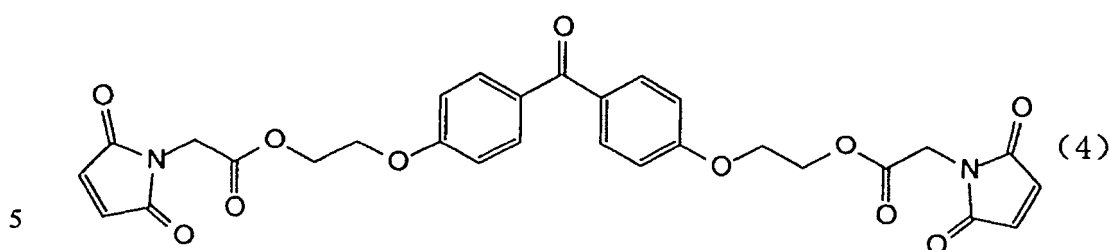
b. 4, 4'-二(2-羟基乙氧基)二苯甲酮的合成

向带有搅拌器、温度计、滴液漏斗和冷凝管的容量为 300 毫升的 4 颈烧瓶中加入 2-溴乙醇 62.5g，用冰浴冷却的条件下，边搅拌边加入 N-甲基吡咯烷酮 100g。向其中加入对甲苯磺酸 1 水合物 10mg，用大约 10 分钟滴加二氢吡喃 42.1g。冰冷条件下搅拌 2 小时，再在室温下搅拌 2 小时后，加入 4, 4'-二羟基二苯甲酮 42.8g 和碳酸钾 69.1g，120℃下反应 3 小时。冷却后，向 400ml 水中加入反应混合物，用 400ml 甲苯萃取 2 次，用无水硫酸钠干燥得到的甲苯层，用蒸发器蒸馏除去溶剂。

向得到的残渣中加入甲醇 450g、水 70g、浓盐酸 1.0g，室温下搅拌过夜，过滤生成的沉淀，用甲醇充分洗涤后干燥，得到 4, 4'-二(2-羟基乙氧基)二苯甲酮 52g。

c. 马来酰亚胺类光取向膜用材料的合成

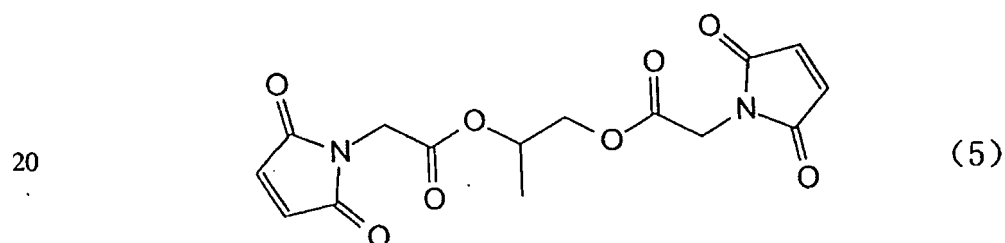
向带有搅拌器、温度计、迪安斯塔克分馏器和冷凝管的容量为 500 毫升的 3 颈烧瓶中依次加入合成例 1 之 a 中得到的马来酰亚胺基乙酸 8.8g、合成例 1 之 b 中得到的 4, 4'-二(2-羟基乙氧基)二苯甲酮 6.1g、对甲苯磺酸 1 水合物 0.4g、对苯二酚 20mg 和甲苯 150ml，减压条件下加热至 90℃，使溶剂回流，边除去生成的水边进行反应 15 小时。反应结束后，趁热过滤反应混合物，用甲醇充分洗涤得到的固体，使之干燥，得到式(4)表示的 2 官能马来酰亚胺类光取向膜用材料 8.6g。



合成例 2

不具有二苯甲酮结构的马来酰亚胺衍生物的合成

10 向带有搅拌器、温度计、迪安斯塔克分馏器和冷凝管的容量为 500 毫升的 3 颈烧瓶中依次加入合成例 1 之 a 中得到的马来酰亚胺基乙酸 8.8g、数均分子量为 400 的聚丙二醇 5.0g、对甲苯磺酸 1 水合物 0.4g、对苯二酚 20mg 和甲苯 150ml，减压条件下加热至 90℃，使溶剂回流，边除去生成的水边进行反应 15 小时。反应结束后，用稀氢氧化钠溶液洗涤
15 反应混合物 2 次，接着用纯水洗涤 3 次，蒸馏除去甲苯，得到式 (5) 表示的 2 官能马来酰亚胺衍生物 7.7g。



合成例 3

具有肉桂酰基的马来酰亚胺衍生物的合成

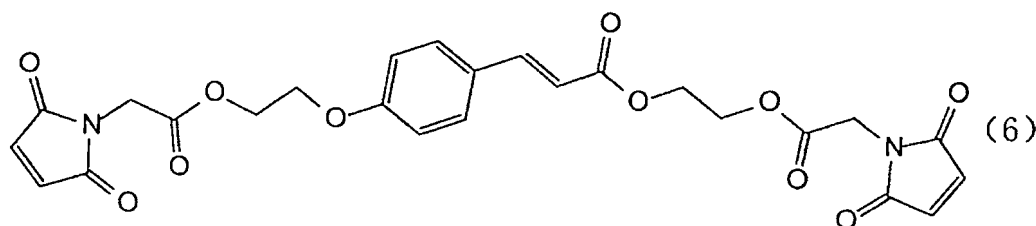
25 a、4-(2-羟基乙氧基)肉桂酸-2-羟基乙酯的合成

向容量为 500ml 的高压釜中加入氢氧化钠 40.0g (1.0 摩尔) 的乙醇 80ml、水 100ml 的混合溶液，加入 4-羟基桂皮酸 82.1g (0.5 摩尔) 使之溶解。用冰冷却的同时加入环氧乙烷 132.2g (3.0 摩尔)，密闭，80℃ 下使之反应 6 小时。加入水 200ml 进行稀释，用乙酸乙酯 100ml 萃取 2
30 次。用硅胶色谱法精制萃取液后，减压蒸馏除去乙酸乙酯，干燥，用丁

醇重结晶，得到 4-(2-羟基乙氧基)肉桂酸-2-羟基乙酯 90.8g (72%)。

b、具有肉桂酰基的马来酰亚胺衍生物的合成

向带有搅拌器、温度计、迪安斯塔克分馏器和冷凝管的容量为 500 毫升的 3 颈烧瓶中依次加入合成例 1 之 a 中得到的马来酰亚胺基乙酸 8.8g、合成例 3 之 a 中得到的 4-(2-羟基乙氧基)肉桂酸-2-羟基乙酯 5.1g、对甲苯磺酸 1 水合物 0.4g、对苯二酚 20mg 和甲苯 150ml，减压条件下加热至 90℃，使溶剂回流，边除去生成的水边进行反应 15 小时。反应结束后，趁热过滤反应混合物，用甲醇充分洗涤得到的固体，使之干燥，得到式 (6) 表示的 2 官能马来酰亚胺衍生物 7.8g。

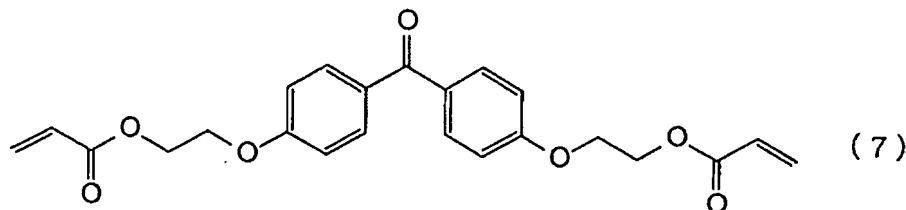


$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ =3.75—4.47(m, 12H), 6.84—7.15(m, 8H), 7.63—8.18(m, 6H)

比较合成例 1

具有二苯甲酮结构的 2 官能丙烯酸酯的合成

在合成例 1 之 c. 马来酰亚胺衍生物的合成中，用丙烯酸代替马来酰亚胺基乙酸，得到式 (7) 表示的 2 官能丙烯酸酯。



比较合成例 2

主链上具有聚马来酰亚胺，侧链上具有对氟苯甲酰基肉桂酰基的光取向膜用材料的合成

a. 聚羟苯基马来酰亚胺的合成

5 在充满氮气的 3 颈圆底烧瓶中，向二甲苯 100ml 中加入美国 Polyscience 公司 (Polyscience co., U.S.A.) 的马来酸酐聚合物 5g 和氨基苯酚 3g，常温下搅拌 30 分钟，再加入异喹啉 2.9g，缓慢升温，上升至 150℃后，边继续除去反应过程中生成的水，边继续反应 3 小时。确认没有水生成后，结束反应，将温度下降至常温后，注入到甲醇 500ml
10 中，使产物沉淀，减压过滤后在 100℃下真空干燥，得到聚羟苯基马来酰亚胺。

b. 对氟苯甲酰基肉桂酰氯的合成

将对羟基桂皮酸 16.42g (0.1 摩尔) 和氢氧化钠 8g 溶解在水 100ml 和二甲基亚砷 (DMSO) 100ml 中，0℃下剧烈搅拌的同时缓慢滴加对氟苯
15 甲酰氯 15.86g (0.1 摩尔)。常温下反应约 2 小时后，用稀盐酸中和至 pH=6—7。过滤得到的固体状中间体，用水充分洗涤。真空条件下完全干燥后，在乙醇中重结晶，以 90%的收率得到对氟苯甲酰氧基桂皮酸。向其中添加亚硫酸氯 1.2 当量和二氯甲烷约 50ml，常温下反应至得到透明溶液。反应后，在真空条件下除去溶剂和亚硫酸氯，完全干燥，得到对氟苯甲
20 酰基肉桂酰氯。

c. 主链上具有聚马来酰亚胺，侧链上具有对氟苯甲酰基肉桂酰基的光取向膜用材料的合成

将比较合成例 2 之 a 中得到的聚羟苯基马来酰亚胺 1.7g 溶解在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 50ml 中后，加入三乙胺 1.0g，搅拌 30 分钟。将反
25 应温度下降至 5℃，剧烈搅拌的同时缓慢滴加上述比较合成例 2 之 b 中得到的对氟苯甲酰基肉桂酰氯 2.13g。对氟苯甲酰基肉桂酰氯全部滴完后，继续搅拌 1 小时，结束反应。将反应液注入混合有水和甲醇各 200ml 的烧杯中，使产物沉淀，然后继续用过量的水和甲醇彻底洗涤后，减压过滤，真空干燥，最终得到主链上具有聚马来酰亚胺，侧链上具有对氟
30 苯甲酰基肉桂酰基的光取向膜用材料。

使用通过上述合成例和比较合成例得到的光取向膜用材料，制成光取向膜，进行物性评价。光取向膜的制造方法及物性评价方法按照下述方法进行。

5 光取向膜的制造方法

a、光取向材料溶液的配制

将合成例中得到的马来酰亚胺衍生物溶解在 N-甲基吡咯烷酮/丁基溶纤剂=1/1 的混合溶剂中，得到不挥发成分浓度为 5% 的溶液，用 0.1 μ m 的滤器对其进行过滤，得到光取向膜用材料溶液。

b-1、光取向膜的制造（热固化方法）

用旋转涂料器将按照上述 a 方法得到的光取向膜用材料溶液均匀地涂覆在带有 ITO 电极的玻璃基板上，190℃ 下进行干燥和固化 1 小时。接着用超高压水银灯向得到的涂膜表面照射累计光量为 30J/cm² 的 365nm 附近直线偏振的紫外光，制成光取向膜。

b-2、光取向膜的制造（光固化方法）

用旋转涂料器将按照上述 a 方法得到的光取向膜用材料溶液均匀地涂覆在带有 ITO 电极的玻璃基板上，100℃ 下干燥 15 分钟后，用超高压水银灯向涂膜表面照射累计光量为 2J/cm² 的波长为 313nm 附近的紫外光。接着用超高压水银灯向得到的涂膜表面照射累计光量为 30J/cm² 的 365nm 附近直线偏振的紫外光，制成光取向膜。

c、液晶单元的制造

除液晶注入口外，在上述 b-1 或 2 得到的光取向膜基板周围涂覆含直径 8 μ m 的苯乙烯颗粒的环氧类粘合剂，使取向面相对，而且沿偏振光方向正交的方向重叠压接，在 15℃ 下使粘合剂固化 90 分钟。

接着，由液晶注入口以各向同性相真空注入向列型液晶（5CB）进行充填后，用环氧类粘合剂密封液晶注入口。

光取向膜的评价方法

a、液晶取向性的评价

将按照上述 c 的方法得到的液晶单元夹在偏振光方向正交的 2 个偏振片之间，在电极之间施加 5V 的电压，进行 ON/OFF，通过明暗转换评价液晶的取向性。

5 b、电压保持率的测定

在按照上述 c 的方法得到的液晶单元上施加 5V 直流电压 64 微秒，接着开放 16.6 毫秒后，测定相对于初期施加电压的电压保持率。

c、耐久性的测定

将该液晶元件在 80℃ 下保持 1000 小时后，用目测评价取向性。

10 d、耐热性的评价

将按照上述 b-1 或 b-2 的方法得到的光取向膜在 180℃ 下加热 60 分钟后，按照上述 c 的方法制成液晶单元，目测评价液晶取向性。

实施例 1

15 按照上述光取向膜用材料溶液的配制方法，由合成例 1 得到的马来酰亚胺衍生物（8）配制光取向膜用材料溶液，接着按照 b-1 的光取向膜的热固化方法制成光取向膜。用得到的光取向膜制成液晶单元，按照上述评价方法进行物性评价。

结果电压保持率为 99%，另外液晶取向性、耐用性、耐热性均优良。

20

实施例 2

按照上述光取向膜用材料溶液的配制方法，由合成例 1 得到的马来酰亚胺衍生物（8）配制光取向膜用材料溶液，接着按照 b-2 的光取向膜的光固化方法制成光取向膜。用得到的光取向膜制成液晶单元，按照上
25 述评价方法进行物性评价。

结果电压保持率为 99%，另外液晶取向性、耐用性、耐热性均优良。

实施例 3

除将合成例 1 得到的马来酰亚胺衍生物（8）改变成合成例 1 得到的
30 马来酰亚胺衍生物（8）与合成例 2 得到的马来酰亚胺衍生物（9）的重

量比为 1/1 的混合物外，与实施例 1 同样进行评价。

结果电压保持率良好，为 99%，另外液晶取向性、耐用性、耐热性均优良。

5 实施例 4

除用合成例 3 得到的马来酰亚胺衍生物（10）代替合成例 1 得到的马来酰亚胺衍生物（8）外，与实施例 1 同样进行评价。

结果电压保持率良好，为 99%，另外液晶取向性、耐用性、耐热性均优良。

10

比较例 1

除用比较合成例 1 合成的丙烯酸衍生物（11）和加入相对于其 0.1% 的 2, 2'-偶氮二异丁腈代替合成例 1 得到的马来酰亚胺衍生物（8）外，与实施例 1 同样进行评价。

15 结果液晶取向性、耐用性、耐热性均优良，但电压保持率低至 89%。

比较例 2

除用比较合成例 2 合成的主链上具有聚马来酰亚胺，侧链上具有对氟苯甲酰基肉桂酰基的光取向膜用材料代替合成例 1 得到的马来酰亚胺衍生物（8）外，与实施例 1 同样进行评价。

20

结果电压保持率良好，为 98%，另外液晶取向性也良好，但进行耐久性或耐热性的试验后，明暗的转换不明显，取向性差。